

DOCKET NO.: 259346US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Michel MAGNE et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION


FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/01110

INTERNATIONAL FILING DATE: April 9, 2003

FOR: METHOD FOR TREATING LIGNOCELLULOSIC MATERIALS, IN PARTICULAR  
WOOD AND MATERIAL OBTAINED BY SAID METHOD**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:**COUNTRY**  
France**APPLICATION NO**  
02 04448**DAY/MONTH/YEAR**  
10 April 2002Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/01110. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423Customer Number  
**22850**(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)**BEST AVAILABLE COPY**



REC'D 07 JUL 2003	
WIPO	PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 AVR. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75000 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

**Important** Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

00 540 W / 130600

<b>REMISE EN SPÉCIE</b> <b>DATE</b> 10 AVRIL 2002 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0204448 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 10 AVR. 2002		<b>21 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> BOURGEOIS Georges SAINT-GOBAIN RECHERCHE SERVICE DES BREVETS 39 QUAI LUCIEN LEFRANC 93300 AUBERVILLIERS	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) GB10 2002016 FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATIERES LIGNOCELLULOSIQUES, NOTAMMENT DU BOIS AINSI QU'UN MATERIAU OBTENU PAR CE PROCEDE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		LAPEYRE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	2 RUE ANDRE KARMAN	
	Code postal et ville	93304	AUBERVILLIERS
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

RÉALISÉ EN 15 JOURS DATE <b>15 AVRIL 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0204448</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		GB10 2002016 FR
<input checked="" type="checkbox"/> <b>MANDATAIRE</b>		
Nom		BOURGEOIS
Prénom		GEORGES
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/S.006
Adresse	Rue	39 QUAI LUCIEN LEFRANC
	Code postal et ville	93300 AUBERVILLIERS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 48 39 59 52
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 48 34 66 96
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<input checked="" type="checkbox"/> <b>INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) BOURGEOIS Georges 422-5/S.006		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Procédé de traitement de matières lignocellulosiques, notamment du bois ainsi qu'un matériau obtenu par ce procédé.**

La présente invention est relative à un procédé de traitement de matières  
5 lignocellulosiques, notamment du bois ainsi qu'un matériau obtenu par ce procédé.

Elle vise plus particulièrement un procédé de protection du bois permettant de lui conférer un caractère hydrophobe, afin d'augmenter sa durabilité et sa stabilité dimensionnelle.

10 On sait qu'à l'état naturel le bois, ou plus précisément les fibres de bois qui sont en contact d'une atmosphère humide, ont tendance à se gorger d'eau. Cette absorption d'eau s'accompagne d'un gonflement.

Afin d'éliminer cette eau, on peut procéder à un séchage. Toutefois, bien que l'étape de séchage permette d'éliminer l'eau du bois, elle ne modifie en rien  
15 son caractère naturel hydrophile, si bien que la pièce de bois est de nouveau capable de réabsorber de l'eau éliminée lors du séchage lorsque cette pièce se trouve de nouveau dans un environnement humide.

Afin de diminuer, voire supprimer le caractère hydrophile du bois et lui conférer ainsi une stabilité dimensionnelle à long terme (classiquement une  
20 dizaine d'années), on a recherché des techniques de traitement.

Parmi celles-ci, on peut relever deux grandes familles qui se différencient en des procédés physiques de traitement thermique (généralement à des températures supérieures à 150°C) et des procédés de traitement physico-chimique, généralement à des températures inférieures à 120°C.

25 La présente invention s'intéresse aux procédés de traitement physico-chimique.

Parmi ces traitements physico-chimiques, on connaît notamment par plusieurs publications Arni et coll., (Arni, 1961) ; Matsuzaki et coll., des procédés permettant de synthétiser des esters mixtes à partir d'un milieu trifluoroacétique.

30 Ces procédés ne sont pas viables industriellement en raison de l'utilisation de solvant et de catalyseur toxiques.

Des études complémentaires menées sur des sciures de bois ont démontré que l'estérification en présence d'une catalyse acide fort (se rajoutant à l'acidité intrinsèque du milieu) permettait de conférer à ces sciures un caractère

hydrophobe. Ces études ont fait l'objet de la publication suivante Vaca-Garcia C., Borredon M.E, 1999, Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2 : reactions with fatty acids, Bioresource Technology, 70, 135-142.

Les inconvénients majeurs ce procédé en présence d'une catalyse acide  
5 résident dans la perte de masse de la sciure de bois, cette perte de masse résultant d'une dégradation des biopolymères constituant la sciure. On peut remarquer également un changement de couleur de la sciure après traitement.

Une technique similaire à la précédente n'est pas transposable sur une pièce de bois. En effet, on a constaté que les molécules d'hémicelluloses et la  
10 cellulose sont hydrolysées partiellement, ce qui entraîne une diminution du poids moléculaire par la formation d'oligomères ainsi qu'une diminution des propriétés mécaniques, ainsi qu'une dégradation esthétique de la pièce de bois traitée.

La présente invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un procédé qui confère au bois massif un caractère hydrophobe, tout en garantissant  
15 une stabilité dimensionnelle dans le temps, sans provoquer la création de gerces, de craquellements, de fendillements, ni changement de couleur.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de traitement chimique de matières lignocellulosiques, notamment d'au moins une pièce de bois, qui se caractérise en ce que l'on soumet lesdites matières à une imprégnation par un  
20 agent chimique comportant des chaînes hydrocarbonées, ledit agent étant adapté pour assurer un greffage par liaison covalente d'une pluralité de chaînes hydrocarbonées sur lesdites matières.

Grâce à ces dispositions, on améliore la protection en surface et à cœur de la matière lignocellulosique, notamment du bois, par modification de ses  
25 fonctions hydroxyles.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le greffage s'effectue par un processus d'estérification desdites matières  
30 lignocellulosiques à l'aide d'un agent chimique choisi parmi les anhydrides organiques,
- le traitement s'effectue à une température comprise entre la température ambiante et 150 °C, et de préférentiellement entre 100 et 140 °C,
- l'anhydride organique est un anhydride mixte,

- l'anhydride mixte comporte une première chaîne hydrocarbonée R et une seconde chaîne hydrocarbonée R<sub>1</sub>,
- R représente un acide carboxylique de C2 à C4 et R<sub>1</sub> est un acide gras de C6 à C24 saturés ou insaturés
- 5 - l'anhydride mixte est l'anhydride mixte d'acides acétique/octanoïque,
- l'imprégnation s'effectue en présence d'un catalyseur basique,
- l'imprégnation s'effectue en présence d'un catalyseur neutre,
- l'imprégnation s'effectue en présence d'un catalyseur acide faible,
- l'imprégnation s'effectue sans présence de catalyseur,
- 10 - l'imprégnation des matières lignocellulosiques est réalisée par un procédé de trempage,
- l'imprégnation des matières lignocellulosiques est réalisée par un procédé d'aspersion,
- l'imprégnation des matières lignocellulosiques est réalisée au sein d'un autoclave,
- 15 - le procédé de traitement est réalisé sur une pièce de bois, dont l'essence est choisie parmi notamment le chêne, le pin, le sapin, le curupixa, l'eucalyptus,

20 Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également une pièce de bois traité selon le procédé visé précédemment qui se caractérise en ce que les fibres ligno-cellulosiques sont homogènes et présentent un aspect lissé.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- 25 - le taux d'absorption des fibres lignocellulosiques traitées est sensiblement voisin de 3.5 %,
- le taux de gonflement des fibres lignocellulosiques traitées est sensiblement voisin de 3.5 %.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante d'une de ses formes de réalisation, donnée à titre d'exemple non limitatif, en regard des dessins joints.

Sur les dessins :

- La figure 1 est une vue prise au microscope à balayage (MEB) d'un échantillon de bois non traité, il peut servir de référence.

- La figure 2 est une vue prise au microscope à balayage (MEB) d'un échantillon de bois ayant subi le procédé objet de l'invention, en présence d'un catalyseur acide fort.

5 -La Figure 3 est une autre vue prise au microscope à balayage (MEB) d'un échantillon de bois ayant subi le procédé objet de l'invention, en présence d'un catalyseur acide fort.

Selon un mode préféré de réalisation du procédé objet de l'invention, celui-ci consiste à imprégner des matières lignocellulosiques, telles que notamment au moins une pièce de bois par un agent chimique comportant des chaînes hydrocarbonées, ledit agent étant adapté pour assurer un greffage par  
10 liaison covalente d'une pluralité de chaînes hydrocarbonées sur lesdites matières.

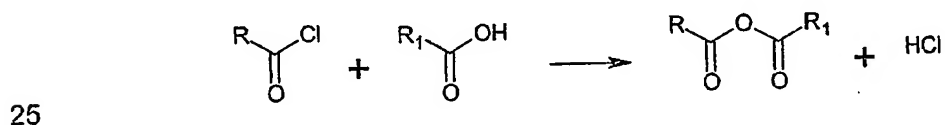
On entend par chaîne hydrocarbonée toute chaîne hétéro aliphatique, hétéro aromatique, aliphatique, ou aromatique.

Cette imprégnation est réalisée à une température comprise entre la  
15 température ambiante et 150°C et préférentiellement entre 100 et 140°C.

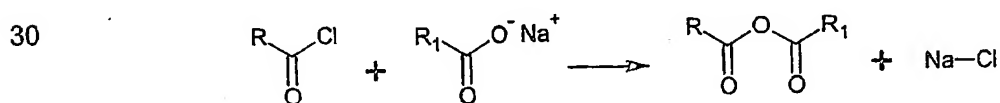
Cet agent chimique est choisi parmi les anhydrides organiques, et préférentiellement parmi les anhydrides mixtes.

Préalablement à la phase d'imprégnation par l'agent chimique desdites matières lignocellulosiques (par exemple au moins une pièce de bois), on procède à  
20 une étape de préparation de l'anhydride mixte.

Selon une première méthode : à partir d'un chlorure d'acide et d'un ester carboxylique selon la réaction suivante :

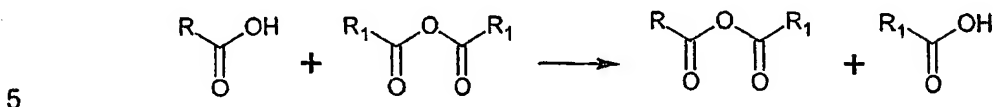


Selon une deuxième méthode : à partir d'un chlorure d'acide et d'un sel d'acide carboxylique selon la réaction suivante :





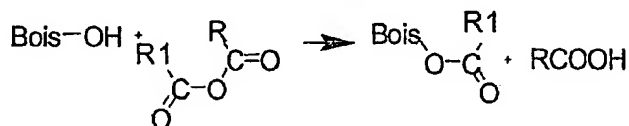
Selon une troisième méthode : à partir d'un anhydride d'acide carboxylique linéaire et d'un acide gras, selon la réaction suivante.



Les radicaux R, R<sub>1</sub> sont des chaînes aliphatiques de longueurs différentes. A titre d'exemple non limitatif, on pose que R est de longueur plus petite que R<sub>1</sub>.

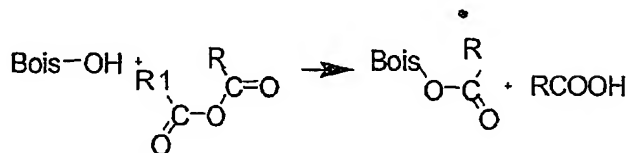
R représente par un exemple un acide carboxylique de C2 à C4 (acétique, propionique ou butyrique tandis que R<sub>1</sub> est un acide gras de C6 à C24 saturés ou insaturés (hexylique, octanoïque ou oléique par exemple).

A partir de l'anhydride mixte obtenu par l'une au moins des trois méthodes précédentes, on procède alors à l'imprégnation d'une pièce de bois, de manière à greffer l'anhydride mixte (par exemple de l'anhydride acétique/octanoïque) sur ladite pièce de bois, ce greffage consistant en une estérification du bois selon la réaction suivante :



Ou inversement au niveau du rôle entre R et R<sub>1</sub>

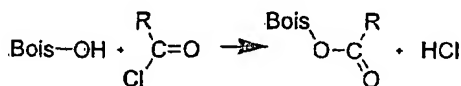
20



D'autres méthodes d'estérification peuvent être également utilisées selon les réactions envisagées ci-après :

A partir d'un chlorure d'acide, cette réaction est rapide mais le dégagement de HCl constitue un inconvénient majeur.

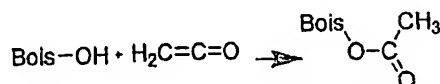
25



A titre d'exemple, le chlorure d'acide est choisi parmi le chlorure

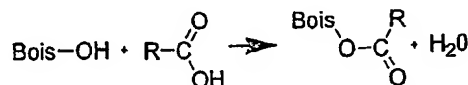
d'octanoyle, le chlorure d'acétoyle.

A partir d'un cétène, les réactifs sont cependant chers, ce qui limite l'intérêt industriel.



A titre d'exemple, cette réaction peut être associée avec par exemple le  
5 chlorure d'octanoyle.

A partir d'acides carboxyliques, cette réaction présente néanmoins une faible réactivité et nécessite l'utilisation de co-réactifs : Pyridine, DCC, TsCl, TFAA (DCC : N,N-dicyclohexylcarbodiimide ; TsCl : Chlorure de p-toluènesulfonyl ; TFAA : Anhydride trifluoroacétique)



10 A titre d'exemples, les acides carboxyliques utilisés sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide octanoïque.

A partir d'esters d'acides carboxyliques (par exemple de l'octanoate de méthyle, de l'acétate de méthyle), on peut remarquer cependant que si R consiste en du CH<sub>3</sub>, il se produit un dégagement de méthanol (toxique).

15



Les esters mixtes de bois peuvent être obtenus soit

- en une seule étape par un mélange des réactifs choisis parmi ceux présentés précédemment
- 20 • ou bien en 2 étapes et ce,
  - soit en utilisant deux fois le même type de réaction
  - soit avec deux réactions de deux familles différentes.

En outre, selon une caractéristique de l'invention, ces réactions d'estérification peuvent avoir lieu sans présence de catalyseur, ou avec présence  
25 de catalyseur basique ou neutre (tel que par exemple du carbonate de calcium, carbonate de sodium, carbonate de potassium, sel d'acide gras...) ou bien avec

un catalyseur acide faible ou encore avec un catalyseur acide fort dont les effets néfastes sur le bois sont minimisés par l'utilisation de concentrations très diluées.

On donnera ci-après un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention :

5           Exemple 1 : Une mole d'anhydride acétique a été ajoutée à une mole d'acide octanoïque. Le mélange a été chauffé sous agitation à 140°C pendant 30 minutes. Une pièce de bois de dimensions 10\*10\*10 cm a été ensuite plongée dans le mélange réactionnel et le tout a été chauffé à 140°C pendant 1 heure. La pièce de bois est ensuite égouttée et mise à sécher dans un four ventilé.

10           Exemple 2 : Une mole d'anhydride acétique a été ajoutée à une mole d'acide octanoïque. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 60 minutes. Une pièce de bois de dimensions 10\*10\*10 cm a été ensuite plongée dans le mélange réactionnel pendant 5 minutes puis égouttée. La pièce de bois a été introduite dans un four à 120°C pendant 1 heure.

15           Quel que soit le procédé de traitement utilisé, il convient de pouvoir retrouver a posteriori la signature de ce traitement sur la matière lignocellulosique (dans notre cas d'espèce une pièce de bois).

Différentes méthodes sont envisagées permettant de caractériser le traitement qu'a subi la matière lignocellulosique, à savoir la détermination de la  
20 présence de chaînes hydrocarbonées différentes liées par des fonctions esters ainsi que de la présence ou non d'un catalyseur (et son type).

Une méthode permettant de déterminer la présence de chaînes hydrocarbonées consiste à traiter un échantillon provenant de la pièce de bois par une solution de NaOH afin d'hydrolyser les fonctions esters et transformer les  
25 chaînes hydrocarbonées en acide carboxylique. Ces derniers sont ensuite identifiés par des méthodes classiques chromatographiques telles que HPLC, GC, etc...

Un exemple de ces méthodes peut consister à partir d'une pièce de bois ou d'un matériau lignocellulosique dont les fonctions hydroxyles ont été acylées par  
30 au moins deux agents hydrocarbonés différents donnant lieu à des mélanges d'esters, par exemple des acétates et des octanoates de matière lignocellulosique.

Ce mélange d'esters peut être caractérisé de la façon suivante : un échantillon de bois ou de matière lignocellulosique traité par le procédé revendiqué est broyé jusqu'à une granulométrie d'au moins 80 mesh puis introduit

dans une fiole contenant une solution aqueuse d'éthanol (70%). Après agitation pendant au moins une heure, une quantité suffisante d'une solution aqueuse de NaOH (0,5 M) est ajoutée et l'agitation est poursuivie pendant 72 h pour effectuer une saponification totale des fonctions esters. Après filtration et séparation du

5 résidu solide, le liquide est acidifié à pH 3 avec une solution aqueuse de HCl (1 M) afin de convertir les composés hydrocarbonés en acides carboxyliques correspondants. Le liquide peut ensuite être analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou bien par chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin de séparer et identifier les différents acides carboxyliques

10 correspondant aux fonctions esters présents dans le bois ou matériau lignocellulosique traité.

On donnera ci-après des méthodes permettant d'identifier le type de catalyseur.

Ainsi une première méthode consiste à procéder à une détermination de la

15 quantité d'extractibles. Cette méthode permet d'observer l'influence des divers traitements sur les extractibles du bois (initialement présents, ou issus de la dégradation du bois). On fait subir au bois traité puis micronisé des extractions avec plusieurs solvants, de polarités différentes : l'eau, l'éthanol, l'acétone, et le cyclohexane. Les extractions sont réalisées à l'aide d'appareil de Soxhlet

20 Dans le tableau ci-après sont regroupées les quantités d'extractibles des échantillons de bois traités, après extraction au Soxhlet avec divers solvants.

	PERTE de MASSE (%) APRES EXTRACTION			
	Eau	Ethanol	Acétone	Cyclohexane
Sans catalyse	14.8	11.9	12.2	6.3
Catalyse basique	17.1	16.2	10.6	1.8
Catalyse Acide fort	25.3	21.7	19.0	4.8

Comme on peut le voir, quel que soit le solvant d'extraction. Ces résultats confirment les impressions visuelles : le traitement en catalyse acide fort ( $H_2SO_4$  0.3% molaire) qui est le plus dégradant et qui conduit à la formation de la plus grande quantité de composés extractibles en fin de réaction. Pour des quantités d'acide fort importantes (0.3% molaire), la pièce de bois noircie et a tendance à se désagréger et à présenter des défauts d'aspect.

10 A l'échelle microscopique, la paroi cellulaire des fibres est abîmée du fait de la catalyse acide.

Ainsi, par rapport à la figure 1, et d'un point de vue qualitatif, on peut constater au niveau de la figure 2, on constate que la surface du bois semble avoir été lissée par le traitement, cette surface du bois est homogène. Les fibres du bois (ligno-cellulosiques) visibles au microscope semblent intactes comparées à celles de la Figure 1. Le produit semble d'une part avoir une sorte d'action de décapage de la surface mais également permet une homogénéisation de la surface grâce au greffage. En effet, les chaînes greffées sont susceptibles de protéger les fibres ce qui les rend indiscernables au microscope.

20 De même au niveau de la figure 3, les fibres ligno-cellulosiques semblent être à nu. La présence de produit est beaucoup moins nette que précédemment (figure 2) ceci est logique car la photographie présente l'intérieur d'un bloc traité par le procédé d'invention. Le déchiquetage est dû soit au traitement, soit, probablement à l'arrachement des fibres lors de la découpe.

25 D'un point de vue quantitatif, on donne ci après un tableau qui exprime les valeurs d'absorption et de gonflement pour des fibres ligno-cellulosiques traitées et non traitées.

	Fibres non traitées	Fibres traitées
Absorption en %	16	3.5
Gonflement en %	6.5	3.5

Une seconde méthode consiste à une analyse des constituants du bois. Suivant le type de milieu dans lequel le bois est traité, les biopolymères du bois ne subissent pas tous les mêmes dégradations. La composition du bois traité est donc susceptible de varier en fonction du traitement. Cette méthode est dite ADF-NDF, et elle permet de connaître les proportions de cellulose C, d'hémicelluloses H, de lignines L, de matière minérale MM

Dans le tableau ci-après sont regroupées les données relatives à l'analyse de la composition du bois de chêne traité avec l'anhydride mixte acétique-octanoïque avec différents types de catalyseurs. Les échantillons estérifiés ont été saponifiés selon le protocole d'analyse des esters mixtes de bois puis lavés par extraction à l'eau à l'aide d'un appareil de Soxhlet avant d'être analysés par la technique ADF-NDF. Cette technique se trouve décrite dans la référence (Acid Detergent Fiber, Neutral Detergent Fiber) VAN SOEST P.J. and WINE R.H. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 51(4), 780-785 (1968).

Nature du traitement	Catalyseur	Extractibles (%)	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Divers (%)	Cendres (%)
Bois non traité	-	5.0	50.9	17.6	20.5	5.4	0.6
Catalyse acide fort	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.3 %mol	22.4	49.7	14.7	8.5	4.4	0.3
Catalyse Basique	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.3 %mol	16.9	40.6	16.4	20.1	5.7	0.3
Sans catalyse	-	12.5	41.4	17.5	17.1	10.8	0.7

Cette analyse permet donc de distinguer un traitement avec catalyse acide fort des traitements revendiqués. En effet, on remarque une diminution importante et significative de la quantité de lignine et des hémicelluloses. De plus, la quantité d'extractibles au soxhlet à l'eau est la plus importante.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement chimique de matières lignocellulosiques, notamment d'au moins une pièce de bois, **caractérisé en ce que** l'on soumet lesdites  
5 matières à une imprégnation par un agent chimique comportant des chaînes hydrocarbonées, ledit agent étant adapté pour assurer un greffage par liaison covalente d'une pluralité de chaînes hydrocarbonées sur lesdites matières.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le greffage s'effectue par un processus d'estérification desdites matières lignocellulosiques à  
10 l'aide d'un agent chimique choisi parmi les anhydrides organiques.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le traitement s'effectue à une température comprise entre la température ambiante et 150 °C, et de préférentiellement entre 100 et 140 °C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**  
15 l'anhydride organique est un anhydride mixte.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'anhydride mixte comporte une première chaîne hydrocarbonée R et une seconde chaîne hydrocarbonée R<sub>1</sub>.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** R représente un  
20 acide carboxylique de C2 à C4 et R<sub>1</sub> est un acide gras de C6 à C24 saturés ou insaturés.
7. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'anhydride mixte est l'anhydride mixte d'acides acétique/octanoïque.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**  
25 l'imprégnation s'effectue en présence d'un catalyseur basique.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'imprégnation s'effectue en présence d'un catalyseur neutre.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'imprégnation s'effectue en présence d'un catalyseur acide faible.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'imprégnation s'effectue sans présence de catalyseur.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'imprégnation des matières lignocellulosiques est réalisée par un procédé de trempage.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, *caractérisé en ce que* l'imprégnation des matières lignocellulosiques est réalisée par un procédé d'aspersion.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, *caractérisé en ce que* l'imprégnation des matières lignocellulosiques est réalisée au sein d'un autoclave.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, *caractérisé en ce qu'il* est mis en œuvre sur une pièce de bois, dont l'essence est choisie parmi notamment le chêne, le pin, le sapin, le curupixa, l'eucalyptus,
16. Pièce à base de fibres en matière lignocellulosique, notamment une pièce de bois, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce que* les fibres ligno-cellulosiques sont homogènes et présentent un aspect lissé.
17. Pièce à base de fibres en matière lignocellulosique, notamment une pièce de bois, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, *caractérisée en ce que* le taux d'absorption est sensiblement voisin de 3.5 %.
18. Pièce à base de fibres en matière lignocellulosique, notamment une pièce de bois, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, *caractérisée en ce que* le taux de gonflement est sensiblement voisin de 3.5 %.



Fig 1



Fig 2

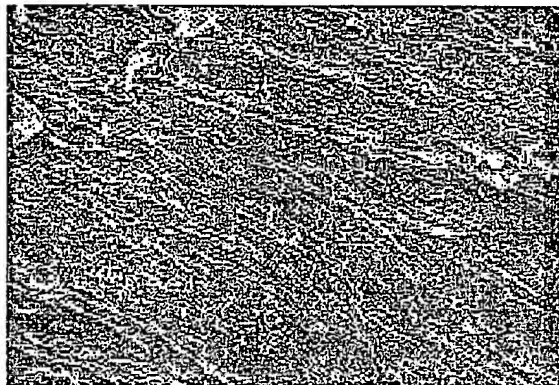


Fig 3





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		GB10 2002016 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/04448	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES LIGNOCELLULOSIQUES, NOTAMMENT DU BOIS AINSI QU'UN MATERIAU OBTENU PAR CE PROCÉDE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
LAPEYRE 2 RUE ANDRE KARMAN 93304 AUBERVILLIERS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MAGNE	
Prénoms		MICHEL	
Adresse	Rue	6 PLACE DE LA PAIX	
	Code postal et ville	51530	MOUSSY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		EL KASMI	
Prénoms		SILHAM	
Adresse	Rue	52 RUE DE FAGNIERES	
	Code postal et ville	51000	CHALONS EN CHAMPAGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DUPIRE	
Prénoms		MAXIME	
Adresse	Rue	18 RUE BLANCHARD	
	Code postal et ville	31400	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 12 février 2003 BOURGEOIS Georges Pouvoir 422-5/S.006			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DD 113 W / 260699

Vos références pour ce dossier (facultatif)		GB10 2002016 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/04448	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES LIGNOCELLULOSIQUES, NOTAMMENT DU BOIS AINSI QU'UN MATÉRIAU OBTENU PAR CE PROCÉDE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
LAPEYRE 2 RUE ANDRE KARMAN 93304 AUBERVILLIERS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MORARD	
Prénoms		MARIE	
Adresse	Rue	9 IMPASSE ABBE SALVAT	
	Code postal et ville	31100	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VACA-GARCIA	
Prénoms		CARLOS	
Adresse	Rue	134 AVENUE JEAN RIEUX, Bât A	
	Code postal et ville	31500	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		THIEBAUD-ROUX	
Prénoms		SOPHIE	
Adresse	Rue	23 RUE DU GEAI	
	Code postal et ville	31240	L'UNION
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 12 février 2003 BOURGEOIS Georges Pouvoir 422-5/S.006			

La loi n° 78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 3. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		GB10 2002016 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/04448	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES LIGNOCELLULOSIQUES, NOTAMMENT DU BOIS AINSI QU'UN MATERIAU OBTENU PAR CE PROCÉDE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
LAPEYRE 2 RUE ANDRE KARMAN 93304 AUBERVILLIERS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PEYDECASTAING	
Prénoms		JEROME	
Adresse	Rue	67 RUE ANDRE VASSEUR	
	Code postal et ville	31200	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BORREDON	
Prénoms		ELISABETH	
Adresse	Rue	6 IMPASSE DE LA MENTHE	
	Code postal et ville	31170	TOURNEFEUILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GASET	
Prénoms		Antoine	
Adresse	Rue	75 Allée de Brienne	
	Code postal et ville	31000	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 12 février 2003 BOURGEAIS Georges Pouvoir 422-5/S.006			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**